

10/509421

PCT/JP03/03889

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

18.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-087947

[ST.10/C]:

[JP2002-087947]

出 願 人

Applicant(s):

日本油脂株式会社

REC'D 13 JUN 2003

W.P.O.

PCT

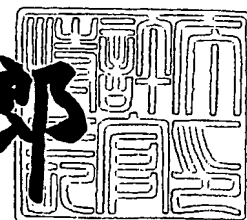
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3038808

【書類名】 特許願
 【整理番号】 10513049
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C08L 23/26

【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県知多郡武豊町字西門 8
 【氏名】 加藤 徹

【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県知多郡武豊町字西門 8
 【氏名】 田村 亨

【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県知多郡阿久比町大字卯坂字東新畑 1 0
 【氏名】 加納 崇光

【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県安城市箕輪町正福田 1 0 2
 【氏名】 杉浦 基之

【特許出願人】
 【識別番号】 000004341
 【氏名又は名称】 日本油脂株式会社
 【代表者】 宇野 允恭

【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 002370
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐油性エチレン-プロピレン共重合体セグメントとビニル系共重合体セグメントとからなり、かつ前記二つのセグメントのうち一方が他方に0.01～1 μ mの微細な粒子として分散相を形成しているグラフト共重合体と、メトキシエチルアクリレート10～90重量%とアクリル酸アルキルエステル5～85重量%と5～15重量%のアクリロニトリル5～15重量%とを含みこれらを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01～10重量部の架橋剤と、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01～10重量部の共架橋剤を溶融混練して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー。

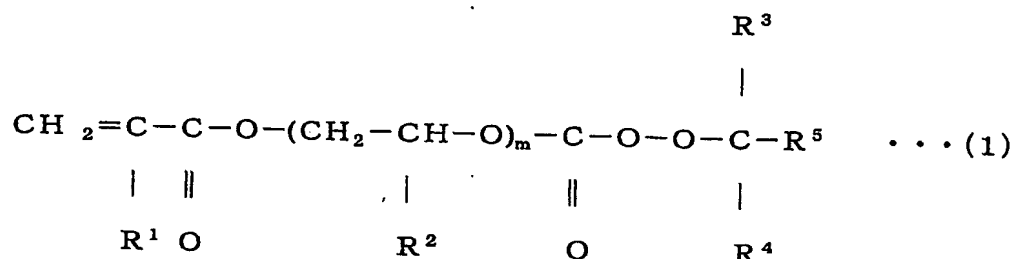
【請求項2】 耐油性エチレン-プロピレン共重合体粒子中にビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との共重合体が分散した構造体であるグラフト化前駆体と、メトキシエチルアクリレート10～90重量%とアクリル酸アルキルエステル5～85重量%と5～15重量%のアクリロニトリル5～15重量%とを含みこれらを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01～10重量部の架橋剤と、グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01～10重量部の共架橋剤を溶融混練して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【請求項3】 グラフト化前駆体が、耐油性エチレン-プロピレン共重合体粒子中に、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤を含浸させた後、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物とを共重合させて得られるグラフト化前駆体であることを特徴とする請求項2に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【請求項4】 前記ラジカル重合性有機過酸化物が、下記式(1)または(2)で示される化合物であることを特徴とする請求項2または請求項3に記載のオレフィ

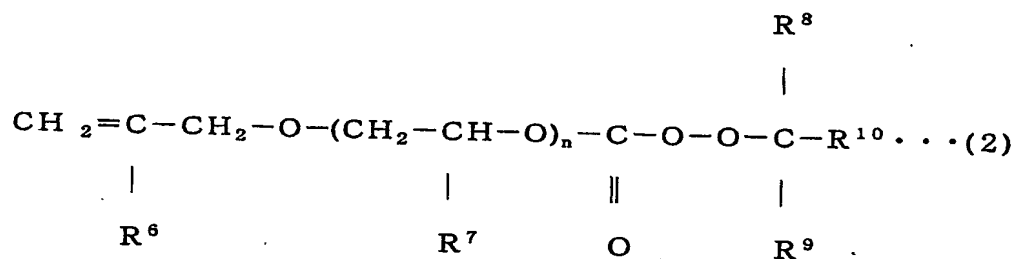
ン系熱可塑性エラストマー。

【化 1】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1～2 のアルキル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、 R^5 は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、炭素数 1～12 アルキル基が置換したフェニル基または炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。 m は 1 または 2 である。)

【化 2】



(式中、 R^6 は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 および R^9 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、 R^{10} は炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、炭素数 1～12 アルキル基が置換したフェニル基または炭素数 3～12 のシクロアルキル基を示す。 n は 0、1 または 2 である。)

【請求項 5】 ビニル系共重合体セグメントまたはビニル系単量体とラジカル重合性有機過氧化物との共重合体が、架橋性官能基を有している共重合体セグメントまたは共重合体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【請求項 6】 アクリル系ゴムが、アリルメタクリレートを含む単量体混合物から形成されているアクリル系ゴムであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれ

か 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【請求項 7】 さらに非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体またはオレフィン系共重合体を含む請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【請求項 8】 さらに可塑剤、伸展剤、充填剤、難燃剤および老化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含む請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のオレフィン系熱可塑性エラストマーを成形して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】

本発明は、耐油性、機械的強度、圧縮永久歪み、硬度、成形性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体に関する。本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体は、自動車部品、電気および電子機械部品、工業部品などの広い分野で有効に使用されうるものである。

【0002】

【従来技術】

近年、オレフィン系熱可塑性エラストマーは、その優れた機械的物性、成形性およびリサイクル性を生かして自動車の内外装部品や電機分野で幅広く使用されている。

例えば、ポリプロピレンとエチレン-プロピレン系ゴムからなるオレフィン系熱可塑性エラストマー（特開昭 4 8 - 2 6 8 3 8 号公報など）や、ポリプロピレンとアクリロニトリル-ブタジエン系ゴム（以下 NBR と略称する）とからなるオレフィン系熱可塑性エラストマー（特開平 4 - 4 8 8 1 7 号公報など）が知られている。

また、オレフィン系樹脂とアクリルゴムとからなるオレフィン系熱可塑性エラストマーは、本質的に非相溶であり、単純にブレンドしたのでは良好な材料は得られないため、両者の相溶性を高めるような相溶化剤を追加的に添加したものが

開示されている（特開昭60-156738号公報等）。

【0003】

しかしながら、特開昭48-26838号公報に開示されたオレフィン系熱可塑性エラストマーは耐油性に劣り、そして特開平4-48817号公報に開示されたオレフィン系熱可塑性エラストマーは耐油性に優れるものの、耐熱性や耐候性に劣る欠点を有している。

また、特開昭60-156738号公報に開示されたオレフィン系熱可塑性エラストマーは相溶化のレベルが不十分であるため、十分な耐油性、機械的強度、伸び、圧縮永久歪みや硬度を得ることができなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、耐油性、圧縮永久歪み、成形加工性およびリサイクル性に優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、第1の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐油性エチレン-プロピレン共重合体セグメントとビニル系共重合体セグメントとからなり、かつ前記二つのセグメントのうち一方が他方に0.01~1 μ mの微細な粒子として分散相を形成しているグラフト共重合体と、メトキシエチルアクリレート10~90重量%とアクリル酸アルキルエステル5~85重量%と5~15重量%のアクリロニトリル5~15重量%とを含みこれらを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01~10重量部の架橋剤と、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01~10重量部の共架橋剤を溶融混練して得られるものである。

【0006】

第2の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、耐油性エチレン-プロピ

レン共重合体粒子中にビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との共重合体が分散した構造体であるグラフト化前駆体と、メトキシエチルアクリレート10～90重量%とアクリル酸アルキルエステル5～85重量%と5～15重量%のアクリロニトリル5～15重量%とを含みこれらを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01～10重量部の架橋剤と、グラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01～10重量部の共架橋剤を溶融混練して得られるものである。

【0007】

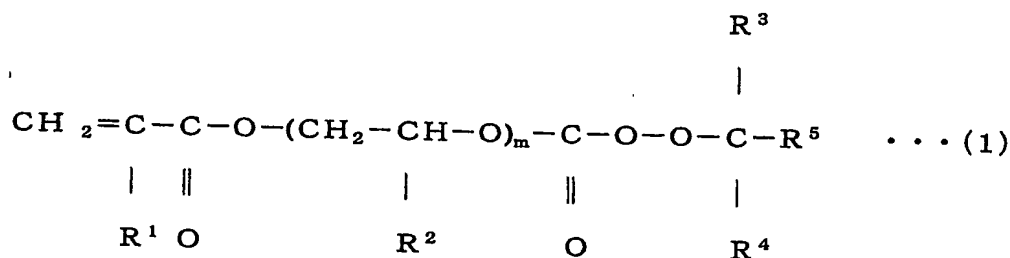
第3の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、第2の発明において、グラフト化前駆体が、耐油性エチレン-プロピレン共重合体粒子中に、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤を含浸させた後、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物とを共重合させて得られるグラフト化前駆体であることを特徴とするものである。

【0008】

第4の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、第2または第3の発明において、ラジカル重合性有機過酸化物が、下記式(1)または(2)で示される化合物であるものである。

【0009】

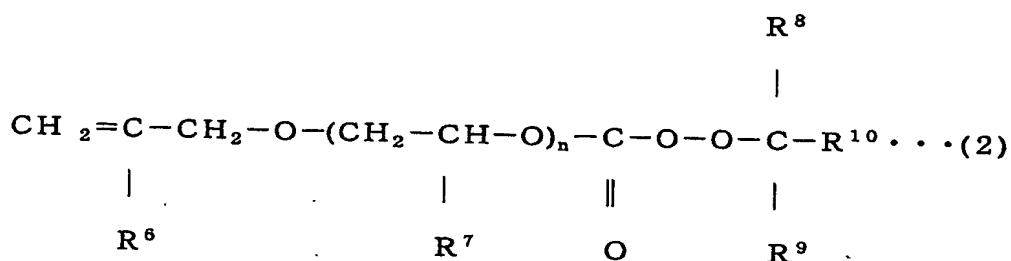
【化3】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～2のアルキル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素数1～12アルキル基が置換したフェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 m は1または2である。

【 0 0 1 0 】

【 化 4 】



(式中、 R^6 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 および R^9 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^{10} は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素数1～12アルキル基が置換したフェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 n は0、1または2である。)

【 0 0 1 1 】

第5の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、第1～4のいずれかの発明において、前記ビニル系共重合体セグメントまたはビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との共重合体が、架橋性官能基を有している共重合体セグメントまたは共重合体であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】

第6の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、第1～5のいずれかの発明において、前記アクリル系ゴムが、アリルメタクリレートを含む単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムである。

【 0 0 1 3 】

第7の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、第1～6のいずれかの発明において、さらに非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体またはオレフィン系共重合体を含むものである。

【 0 0 1 4 】

第8の発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、第1～7のいずれかの発明において、さらに可塑剤、伸展剤、充填剤、難燃剤および老化防止剤からなる

群から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含むものである。

【 0 0 1 5 】

第 9 の発明の成形体は、第 1 ～ 8 のいずれかの発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーを成形して得られるものである。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

耐油性エチレンープロピレン共重合体セグメントとビニル系共重合体セグメントとからなるグラフト共重合体について詳細に説明する。

本発明に用いるグラフト共重合体は、耐油性エチレンープロピレン共重合体セグメントとビニル系共重合体セグメントとからなり、前記二つのセグメントのうち一方が他方に 0. 0 1 ～ 1 μ m、更に好ましくは 0. 1 ～ 1 μ m の微細な粒子として分散相を形成している。分散樹脂の粒子径が、0. 0 1 μ m 未満の場合あるいは 1 μ m を超える場合、アクリル系ゴムにブレンドしたときの相溶性が不十分となり、外観の悪化あるいは機械的物性が低下するため好ましくない。

【 0 0 1 7 】

前記耐油性エチレンープロピレン共重合体とは、エチレンープロピレンランダム共重合体におけるエチレンの含有量が 5 重量%以下、またはエチレンープロピレンブロック共重合体におけるエチレンの含有量が 8 重量%以下のものであり、これらの単独または 2 種類以上を混合して用いられる。

エチレンープロピレンランダム共重合体中においてエチレンの含有量が 5 重量%を超える場合や、エチレンープロピレンブロック共重合体中においてエチレンの含有量が 8 重量%を超える場合には、オレフィン系熱可塑性エラストマーの耐油性が低下する。

【 0 0 1 8 】

耐油性エチレンープロピレン共重合体の重量平均分子量は、5, 0 0 0 ～ 3, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1, 0 0 0 0 ～ 2, 0 0 0, 0 0 0、更に好ましくは 5 0, 0 0 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0 である。重量平均分子量が、5, 0 0 0 未満である場合もしくは、3, 0 0 0, 0 0 0 を超える場合、オレフィン系熱可塑性エラストマーの機械的物性、成形性が低下する傾向となる。

【0019】

次にビニル系共重合体セグメントについて説明する。ビニル系共重合体セグメントに形成される主原料としてのビニル系単量体とは、アクリル系ゴムとの相溶性が良好なものが好ましい。

具体的には、例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン等のビニル芳香族； α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル単量体；エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシプロピル（メタ）アクリレート等のアクリル酸アルコキシアシルエステル単量体；アクリロニトリルもしくはメタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有単量体であり、これらの単独、または2種以上が用いられる。

これらの中で特に好ましいのは、スチレン、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、アクリロニトリル、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートである。

【0020】

また、必要に応じて、二官能性アクリレート類、二官能性メタクリレート類、三官能性アクリレート類、三官能性メタクリレート類、ジビニルベンゼンなども30重量%以下、好ましくは20重量%以下の割合でビニル系共重合体中に前記ビニル系単量体などと一緒に共重合しても良い。前述の二官能性アクリレート類などの割合が30重量%を超えると相溶性や機械的強度が低下し、硬度が上昇するため好ましくない。

【0021】

さらに、ビニル系共重合体中に前記ビニル系単量体などと一緒に、架橋性官能基を有する単量体を共重合しても良い。具体的には活性塩素含有単量体、エポキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、不飽和基含有単量体等である。

【 0 0 2 2 】

具体例として、活性塩素含有単量体としては、例えば2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルベンジルクロライド、ビニルクロルアセテート、アリルクロルプロピオネート、アリルクロルアセテート、アリルクロルプロピオネート等が挙げられる。好ましくは、2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルクロルアセテートである。

【 0 0 2 3 】

エポキシ基含有単量体としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、p-グリシジルスチレン等が挙げられる。好ましくは、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルである。

【 0 0 2 4 】

カルボキシル基含有単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、桂皮酸が挙げられる。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸である。

【 0 0 2 5 】

不飽和基含有単量体としては、例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。好ましくは、アリルメタクリレートである。

【 0 0 2 6 】

これら架橋性官能基を有する単量体の使用量は、ビニル系共重合体中に20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。この架橋性官能基を有する単量体の使用量の割合が20重量%を超えると成形加工性と機械的物性が低下する傾向

となるため好ましくない。なお、これらの架橋性官能基を有する単量体は架橋剤の種類により適宜選択して使用される。

【 0 0 2 7 】

本発明におけるビニル系共重合体セグメントとなるビニル系共重合体の数平均重合度は通常 5 ～ 1 0 , 0 0 0 、好ましくは 1 0 ～ 5 , 0 0 0 、最も好ましくは 1 0 0 ～ 2 , 0 0 0 である。数平均重合度が 5 未満であると、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの成形性を向上させることは可能であるが、アクリル系ゴムとの相溶性が低下し外観が悪化する傾向にある。また、数平均重合度が 1 0 , 0 0 0 を超えると、溶融粘度が高く、成形性が低下したり、表面光沢が低下する傾向にある。

【 0 0 2 8 】

本発明に用いるグラフト共重合体中に含まれる耐油性エチレン-プロピレン共重合体セグメントの割合は通常 5 ～ 9 5 重量%、好ましくは 2 0 ～ 9 0 重量%、最も好ましくは 3 0 ～ 8 0 重量%からなるものである。したがって、ビニル系共重合体の割合は通常 9 5 ～ 5 重量%、好ましくは 8 0 ～ 1 0 重量%、より好ましくは 7 0 ～ 2 0 重量%である。

耐油性エチレン-プロピレン共重合体の割合が 5 重量%未満であると、成形性改良効果が不十分となり、また、耐油性エチレン-プロピレン共重合体の割合が 9 5 重量%を超えると、成形性改良効果は得られるが、アクリル系ゴムとの相溶性が悪化し、機械的物性が低下する傾向にある。

【 0 0 2 9 】

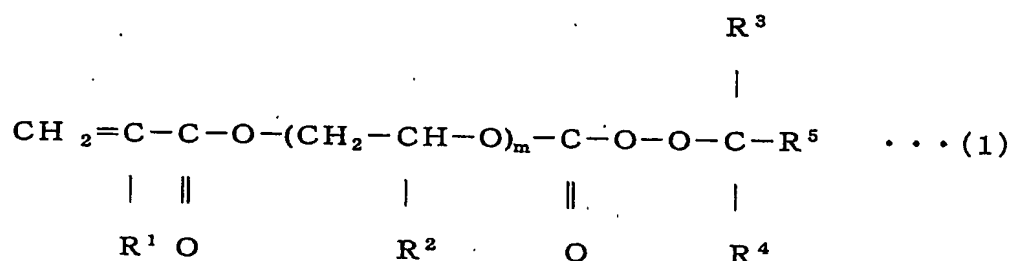
次にグラフト化前駆体について説明する。本発明で使用するグラフト化前駆体は、上記耐油性エチレン-プロピレン共重合体粒子中にビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との共重合体（以下、過酸化結合を有するビニル系共重合体と略記する。）が分散された構造体である。

【 0 0 3 0 】

本発明で使用するラジカル重合性有機過酸化物とは、エチレン性不飽和基と過酸化結合基を有する単量体である。好ましくは下記式(1)または(2)で示されるものである。

【0031】

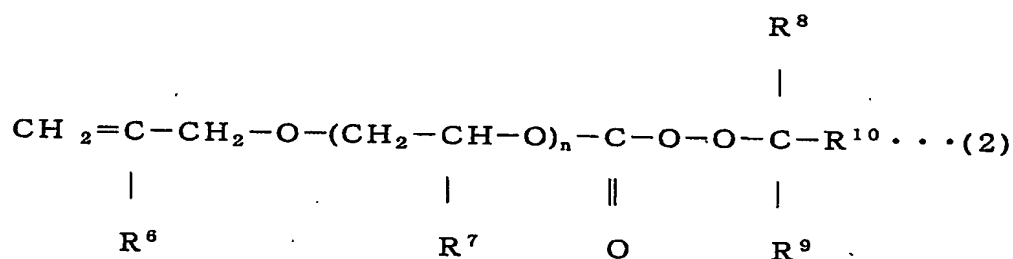
【化5】



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～2のアルキル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 および R^4 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^5 は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素数1～12アルキル基が置換したフェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 m は1または2である。)

【0032】

【化6】



(式中、 R^6 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 および R^9 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、 R^{10} は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素数1～12アルキル基が置換したフェニル基または炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。 n は0、1または2である。)

【0033】

式(1)で表されるラジカル重合性有機過酸化物としては、例えばtert-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、tert-アミルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキ

シアクリロイロキシエチルカーボネート、クミルペルオキシシアクリロイロキシエチルカーボネート、*p*-イソプロピルクミルペルオキシシアクリロイロキシエチルカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、*tert*-アミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、*tert*-ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、*p*-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、*tert*-アミルペルオキシシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、*tert*-ヘキシルペルオキシシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、クミルペルオキシシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、*p*-イソプロピルクミルペルオキシシアクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、*tert*-アミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、*tert*-ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、*p*-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロイロキシエトキシエチルカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、*tert*-アミルペルオキシシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、*tert*-ヘキシルペルオキシシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、*p*-イソプロピルクミルペルオキシシアクリロイロキシイソプロピルカーボネート、*tert*-ブチルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、*tert*-アミルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、*tert*-ヘキシルペルオキシメタクリロイロキシイソプロピルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチ

ルブチルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート、クミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート、p-イソプロピルクミルペルオキシメタクリロキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。

【0034】

さらに、式(2)で表されるラジカル重合性有機過酸化物としては、例えばtert-ブチルペルオキシアリルカーボネート、tert-アミルペルオキシアリルカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシアリルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシアリルカーボネート、p-メンタンペルオキシアリルカーボネート、クミルペルオキシアリルカーボネート、tert-ブチルペルオキシメタリルカーボネート、tert-アミルペルオキシメタリルカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシメタリルカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシメタリルカーボネート、p-メンタンペルオキシメタリルカーボネート、クミルペルオキシメタリルカーボネート、tert-ブチルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、tert-アミルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシアリロキシエチルカーボネート、tert-ブチルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、tert-アミルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシメタリロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、tert-アミルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシアリロキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート、tert-アミルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート、tert-ヘキシルペルオキシメタリロキシイソプロピルカーボネート等を挙げることができる。

中でも好ましくは、tert-ブチルペルオキシアクリロキシエチルカーボネート、tert-ブチルペルオキシメタクリロキシエチルカーボネート、tert-ブチルペルオキシアリルカーボネート、tert-ブチルペルオキシメタリルカーボネートである。

【0035】

本発明に用いるグラフト化前駆体中に含まれる耐油性エチレン-プロピレン共重合体部分の割合は通常5～95重量%、好ましくは20～90重量%、最も好ましくは30～80重量%からなるものである。したがって、ビニル系共重合体の割合は通常95～5重量%、好ましくは80～10重量%、より好ましくは70～20重量%である。

耐油性エチレン-プロピレン共重合体の割合が5重量%未満であると、成形性改良効果が不十分となり、また、耐油性エチレン-プロピレン共重合体の割合が95重量%を超えると、成形性改良効果は得られるが、アクリル系ゴムとの相溶性が悪化し、機械的物性が低下する傾向にある。

【0036】

本発明におけるビニル系共重合体セグメントに形成される過酸化結合を有するビニル系共重合体の数平均重合度は、通常5～10,000、好ましくは10～5,000、より好ましくは100～2,000である。

数平均重合度が5未満であると、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーの成型加工性を向上させることは可能であるが、アクリル系ゴムとの相溶性が低下し、外観が悪化する傾向にある。また、数平均重合度が10,000を超えると、熔融粘度が高く、成型加工性が低下したり、表面光沢が低下する傾向にある。

【0037】

本発明に用いるグラフト共重合体は、グラフト化前駆体を熔融混練することにより得ることができる。熔融混練時の加熱により、ビニル系共重合体中の過酸化結合が開裂し、生成したラジカルが耐油性エチレン-プロピレン共重合体に対して水素引き抜き反応を行い、それに引き続くグラフト化反応によりグラフト共重合体が製造される。

熔融混練する際の混練機としては、具体的には、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等が使用される。

そして混練温度としては、通常100～300℃、好ましくは120～280℃の範囲で行われる。上記温度が100℃未満の場合、熔融が不完全であったり、また熔融粘度が高いため、混合が不充分となって、成形物に相分離や層状剥離

が現れるため好ましくない。また 3 0 0 °C を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり易くなるため好ましくない。

【 0 0 3 8 】

本発明のグラフト化前駆体およびグラフト共重合体の製造方法を具体的に詳述する。

グラフト化前駆体は、耐油性エチレン-プロピレン共重合体粒子中に、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤を含浸させた後、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物とを共重合させて得られる。ここで、好ましい粒子の粒径は 1 0 m m 以下、さらに好ましくは 5 m m 以下である。

【 0 0 3 9 】

耐油性エチレン-プロピレン共重合体 1 0 0 重量部を水に懸濁させる。そこへ少なくとも 1 種のビニル系単量体 5 ~ 1, 9 0 0 重量部に、式 (1) または (2) で表されるラジカル重合性有機過酸化物の 1 種または 2 種以上の混合物を該ビニル系単量体 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 重量部と、1 0 時間の半減期を得るための分解温度が 4 0 ~ 9 0 °C であるラジカル重合開始剤をビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 5 重量部とを溶解せしめた溶液を加える。

【 0 0 4 0 】

次にラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル系単量体、ラジカル重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤を耐油性エチレン-プロピレン共重合体粒子中に含浸せしめた後、この水性懸濁液の温度を上昇させることにより、ビニル系単量体とラジカル重合性有機過酸化物とを耐油性エチレン-プロピレン共重合体中で共重合させて、グラフト化前駆体を得ることができる。

本発明に用いるグラフト化前駆体は、その中にブレンドされているビニル系重合体が、活性酸素量として 0 . 0 0 3 ~ 0 . 7 3 重量% を含有していることが好ましい。活性酸素量が 0 . 0 0 3 重量% 未満であるとグラフト化前駆体のグラフト化能が極度に低下し、好ましくない。また、活性酸素量が 0 . 7 3 重量% を超え

た場合、グラフト化の際ゲルの生成が多くなるため好ましくない。

次いでこのグラフト化前駆体を100～300℃の溶融下、混練することにより、本発明に用いるグラフト共重合体を得ることができる。

なお、この場合の活性酸素量は、本発明に用いるグラフト化前駆体から溶剤抽出によりビニル系共重合体を抽出し、このビニル系共重合体の活性酸素量をヨードメトリー法により求めることによって算出することができる。

溶融混練する方法としては、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。

【0041】

本発明で使用するアクリル系ゴムとは、10～90重量%のメトキシエチルアクリレートと5～85重量%のアクリル酸アルキルエステルと5～15重量%のアクリロニトリルとを主成分とする単量体混合物を共重合することにより得られるゴムである。

前記アクリル酸アルキルエステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート等が挙げられる。これらの単量体は、1種または2種以上が適宜使用される。これらの中で特に好ましいのは、エチルアクリレート、ブチルアクリレートである。

【0042】

また、耐油性、成形加工性、ゴム弾性等の物性を向上する目的で、スチレン、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、炭素数1～12アルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル、二官能性アクリレート類、二官能性メタクリレート類、三官能性アクリレート類、三官能性メタクリレート類、エチレン、プロピレンまたはイソブテン等の α -オレフィン類、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共役ジエン類などを共重合しても良い。これらの共重合量としては40重量%以下が好ましく、更に30重量%以下が好ましい。共重合量が40重量%を超えるとア

クリル系ゴムの耐油性、機械的強度、成形性等の物性のバランスを損なう傾向にある。

【0043】

ここで、ビニル系共重合体と同様に、架橋反応のための官能基を含有する単量体を共重合しても良い。そのような単量体として具体的には、活性塩素含有単量体、エポキシ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、不飽和基含有単量体が使用される。

【0044】

これらの中で特に、アリルメタクリレートと共重合することが好ましい。アリルメタクリレートの共重合量としては10重量%以下が好ましく、さらに5重量%以下が好ましい。この共重合量としては10重量%を超えると成型加工性が著しく低下するため好ましくない。

【0045】

本発明のアクリル系ゴムの製造方法を具体的に詳述する。

メトキシエチルアクリレートとアクリル酸アルキルエステルを主成分とするモノマー成分を、界面活性剤、水、重合開始剤を含む水中に滴下して、乳化共重合させる。この際、モノマー成分の一部をあらかじめ添加する手順であっても良い。乳化重合終了後、塩析を行い、アクリル系ゴムを得る。

上記乳化重合時の重合温度は、通常40～100℃、好ましくは60～90℃であり、重合時間は通常2～12時間、好ましくは4～10時間である。

前記界面活性剤は特に限定されるものでなく、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤、反応性乳化剤等の全ての界面活性剤が使用できる。

【0046】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムドデシルサルフェートもしくはカリウムドデシルサルフェート等のアルカリ金属アルキルサルフェート；アンモニウムドデシルサルフェート等のアンモニウムアルキルサルフェート；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート、ナトリウムスルホリシノエート、スルホン化パラフィンのアルカリ金属塩もしくはスルホン化パラフィ

ンのアンモニウム塩等のアルキルスルホネート；ナトリウムラウレートもしくはトリエタノールアミンオレエートもしくはトリエタノールアミンアビエテート等の脂肪酸塩；ナトリウムドデシルベンゼンスルホネートもしくはアルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属塩サルフェート等のアルキルアリアルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等のジアルキルスルホコハク酸塩；ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩等が挙げられる。

【0047】

非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；ポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；グリセロールのモノラウレート等の脂肪酸モノグリセライド；ポリオキシエチレンオキシプロピレン共重合体；エチレンオキサイドと脂肪酸アミンもしくはアミドもしくは酸との縮合生成物等が挙げられる。

【0048】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、オクタデシルアミン酢酸塩、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

【0049】

両性界面活性剤としては、例えばジメチルラウリルベタイン、ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム、アミドベタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤等が挙げられる。

【0050】

高分子界面活性剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、ポリ（メタ）アクリル酸カリウム、ポリ（メタ）アクリ

ル酸アンモニウム、ポリ（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、ポリ（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等の水溶性高分子が挙げられる。

【0051】

反応性乳化剤としては、例えば、花王（株）社製のラムテル（S-180、S-180A）、第一工業製薬（株）社製のアクアロン（RNシリーズ、HSシリーズ）やニューフロンティア（A-229E、N-177E）、日本乳化剤（株）社製のAntox（MS-60、MS-2N、RA-1120、RA-2614、RMA-564、RMA-568、RMA-1114）、旭電化工業（株）社製のアデカリアソープ（NE-10、NE-20、NE-40）、新中村化学工業（株）社製のNKエステル（M-20G、M-40G、M-90G、M-230G）などが挙げられる。

【0052】

好ましくは、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が挙げられる。

前記のアニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、高分子界面活性剤、反応性乳化剤等の界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、その使用量は、全モノマー総量100重量部に対して、0.1～25重量部、好ましくは0.5～20重量部である。0.1重量部未満では乳化が不安定となって凝集物を生じてしまい、25重量部を超えると乳化液の粘度が上昇しすぎる傾向にある。

【0053】

前記重合開始剤は、特に限定されるものでなく、例えばナトリウムパーサルフェート、カリウムパーサルフェート、アンモニウムパーサルフェート、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,3,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、2,2-アゾビス（イソブチロニトリル）、2,2-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2-ア

ゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2- (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2, 2-アゾビス {2- [N- (4-クロロフェニル) アミジノ] プロパン} ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (N-フェニルアミジノ) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス {2- [N- (4-ヒドロキシフェニル) アミジノ] プロパン} ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (N-ベンジルアミジノ) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (N-アリルアミジノ) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス {2- [N- (2-ヒドロキシエチル) アミジノ] プロパン} ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアジピン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス {2- [1- (2-ヒドロキシエチル) -2-イミダゾリン-2-イル] プロパン} ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス [2- (2-イミダゾリン-2-イル) プロパン]、2, 2-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピオンアミド}、2, 2-アゾビス [2-メチル-N- (2-ヒドロキシエチル) -プロピオンアミド]、2, 2-アゾビス {2-メチル-N- [1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) エチル] プロピオンアミド}、2, 2-アゾビス (2-メチルプロピオンアミド) ジヒドレート、4, 4'-アゾビス (4-シアノバレリク アシッド)、2, 2-アゾビス [2- (ヒドロキシメチル) プロピオニトリル] 等が挙げられる。

【0054】

良好な重合安定性を得るために、好ましくは、例えば、ナトリウムパーサルフ

エート、カリウムパーサルフェート、アンモニウムパーサルフェート、アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、2, 2-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2, 2-アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス{2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミジノ]プロパン}ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス{2-[N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ]プロパン}ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアジピン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}ジヒドロクロライド、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2, 2-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等が挙げられる。

【0055】

これらの重合開始剤の使用量は、全モノマーの総量100重量部に対して、通常0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。0.05重量部未満では、重合開始能が低下してしまい、10重量部を超えると重合安定性が低下してしまう傾向にある。

【0056】

前記塩析に用いる塩析剤種は、特に限定されるものでなく、例えば塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム等の多価金属塩、ジメチルアミン酢酸塩、エチルアミン酢酸塩、シクロヘキシルアミン酢酸塩等の有機酸アミン塩類等が挙げられる。

【0057】

本発明において、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの混合比（グラフト共重合体／アクリル系ゴム）、またはグラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの混合比（グラフト化前駆体／アクリル系ゴム）は、重量基準で好ましくは95／5～5／95、さらに好ましくは90／10～10／90、特に好ましくは85／15～15／85である。アクリル系ゴムが95重量%を超えると成形加工性が低下したり、得られる成形品の機械的強度が低下し、また5重量%未満では成形品の圧縮永久歪み性が悪く、硬度も高くなる傾向にある。

【0058】

次に本発明の架橋剤は、グラフト共重合体およびアクリル系ゴムに含有される架橋用官能基、またはグラフト化前駆体およびアクリル系ゴムに含有される架橋用官能基と反応しうるものであり、導入されている官能基によって使い分けられる。

【0059】

従って、架橋部位が活性塩素、エポキシ基、カルボキシル基、不飽和基である場合の架橋剤の具体例としては、これらの官能基と反応しうる官能基、例えば硫黄、含硫黄有機化合物、アミノ基含有化合物、酸無水物基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、イソシアネート基含有化合物、エポキシ基含有化合物、樹脂架橋剤、有機過酸化化物等が挙げられる。これらの架橋剤には公知の架橋促進剤を併用することが好ましい。

【0060】

含硫黄有機化合物としては、例えばテトラメチルチウラムジサルファイド、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラブチルチウラムジサルファイド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイド等のチウラム類、sec-ジエチル

ジチオカーバメート、tert-ジエチルジチオカーバメート、sec-ジメチルジチオカーバメート等のジチオ酸塩類、モルホリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等が挙げられる。

【0061】

アミノ基を含有する化合物としては、例えば、トリメチルヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン等の脂肪族ジアミン類；トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン等の脂肪族ポリアミン類；フェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、トルエンジアミン、ジアミノジトリルスルホン等の芳香族アミン類等が挙げられる。

【0062】

酸無水物基またはカルボキシル基含有化合物としては、例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、シアヌル酸等が挙げられる。

【0063】

イソシアネート含有化合物としては、例えば、トルエンジイソシアネート、イソシアナート基を末端基とするプレポリマーのイソシアナート類等が挙げられる。

【0064】

エポキシ基含有化合物としては、例えば、ビスフェノールA、レゾルシノール、ハイドロキノン等のジグリシジルエーテルのようなエポキシド類が挙げられる。

【0065】

樹脂架橋剤としては、例えば、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド縮合物およびトリアジンホルムアルデヒド縮合物、ヘキサメトキシメチルメラミン樹脂等が挙げられる。

【0066】

有機過酸化物としては、例えば、ケトンパーオキシド類、パーオキシケタール類、ハイドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパー

オキサイド類、パーオキシジカーボネイト類、パーオキシエステル類が挙げられる。これらの中で、パーオキシケタール類、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類が好ましい。

【0067】

架橋部位が非共役ジエン等の不飽和基である場合や官能基を含まない場合、有機過酸化物による架橋が有効である。架橋反応に用いる有機過酸化物としては、特に制限を受けず公知の有機過酸化物の全てが使用可能である。例えばジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス (tert-ブチルパーオキシジイソプロピル) ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシナー3、2,4-ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1,1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ジ (tert-ブチルパーオキシ) バレレート、tert-ブチルパーオキシクメン等が挙げられる。

これらの中で好ましくはジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス (tert-ブチルパーオキシジイソプロピル) ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキシナー3である。

【0068】

本発明の架橋剤の添加量は、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部、またはグラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し、通常0.01~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。この添加量は、架橋点の濃度および架橋剤の種類によって適宜変更される。0.01重量部未満では、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーの圧縮永久歪み性が悪くなり、また10重量部を超えると成形加工性が低下する傾向にある。

【0069】

次に本発明において使用される共架橋剤としては、例えば、p-ベンゾキノン

ジオキシム、p、p-ジベンゾイルキノンジオキシム、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルフォスフェート、マレイミド、フェニールマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、無水マレイン酸、イタコン酸、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、1,2-ポリブタジエン等が挙げられる。

この中で好ましいのは、p-ベンゾキノンジオキシム、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルフォスフェート、ジビニルベンゼンである。

さらに好ましいのは、p-ベンゾキノンジオキシム、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジアクリレート、ポリオキシエチレン変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルフォスフェート、ジビニルベンゼンである。

【0070】

これら共架橋剤の使用される量は、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合

計量100重量部、またはグラフト化前駆体とアクリル系ゴムとの合計量100重量部に対し0.01~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。共架橋剤の量が0.01重量部未満では、得られるオレフィン系熱可塑性エラストマーの機械的強度または耐油性が悪くなり、また10重量部を超えると成形加工性が著しく低下する傾向にある。

【0071】

前記オレフィン系熱可塑性エラストマー中には非極性 α -オレフィン単量体より形成されるオレフィン系重合体またはオレフィン共重合体（以下、オレフィン系（共）重合体と略す。）をさらに添加して溶融混練しても良い。オレフィン系（共）重合体の具体例としては、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超超低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン（共）重合体等を挙げることができ、特にポリプロピレン、エチレン-プロピレン（共）重合体が耐油性、機械的物性の点で好ましい。

前記追加するオレフィン系（共）重合体の添加量としては、オレフィン系熱可塑性エラストマー中、好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは80重量%以下、特に好ましくは70重量%以下である。90重量%を超えると、成形体の圧縮永久歪みが大きく性能が低下するため好ましくない。また、前記オレフィン系（共）重合体は2種以上を混合して使用することもできる。

【0072】

オレフィン系熱可塑性エラストマー中には、添加剤として可塑剤、伸展剤、充填材、難燃剤、又は老化防止剤種を適宜、添加することができる。これらの添加剤により、オレフィン系熱可塑性エラストマーの性能を目的に応じて向上させることができる。さらに、着色剤、スコーチ防止剤、滑剤、カップリング剤、発泡剤等の添加剤を必要に応じて使用することができる。

【0073】

本発明において使用される可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類；トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；アジピン酸エステル類；アゼライン酸エステル類；スルホンアミド等が挙げられる。

【0074】

伸展剤としては、例えば鉱物油（パラフィン系、ナフテン系、芳香族系）等が挙げられる。

【0075】

充填剤としては、例えばカーボンブラック、ホワイトカーボン、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、タルク等に代表される充填材；難燃剤としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等に代表される無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等に代表される有機難燃剤が挙げられる。

【0076】

老化防止剤としては、フェノール系老化防止剤を必須とする1種以上の老化防止剤である。フェノール系老化防止剤のみを使用しても良いが、他の老化防止剤を併用してもかまわない。フェノール系と併用可能な老化防止剤としては、リン系、硫黄系、アミン系等の老化防止剤を挙げることができる。

【0077】

フェノール系老化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、3-tert-ブチル-4-メトキシフェノール、n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール系老化防止剤；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-[β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のビスフェノール系老化防止剤；1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3',

5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス〔3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル) ブチリックアシッド〕グリコールエステル、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-sec-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H) トリオン、D- α -トコフェノール等の高分子型フェノール系老化防止剤等を挙げることができる。

【0078】

また、リン系老化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト、オクタデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト等を挙げることができる。

【0079】

また、硫黄系老化防止剤としては、例えば、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、2-メルカプトベンズイミダゾール等を挙げることができる。

【0080】

さらにアミン系老化防止剤としては、アルキル置換ジフェニルアミン等を挙げ

ることができる。

これらの老化防止剤は、少なくとも1種類のフェノール系老化防止剤が含まれていれば、複数併用することができる。

スコーチ防止剤としては、スルホンアミド誘導体、ジフェニルウレア、N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド等が挙げられる。

滑剤としてはエステル系ワックス等が挙げられる。

【0081】

これらの添加剤は、本発明の熱可塑性エラストマー100重量部に対して、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは150重量部以下添加することができる。添加量が200重量部を超えると成形品の機械的物性が低下するので好ましくない。

【0082】

また充填剤の表面は、ステアリン酸、オレイン酸、パルチミン酸またはそれらの金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等を使用して表面処理を施すことが好ましい。

【0083】

さらに本発明の効果を損わない範囲において、他の熱可塑性樹脂を添加しても差し支えない。

他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセアール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート系樹脂等のエンジニアリングプラスチック；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体等のオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂等のスチレン系樹脂；アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の汎用プラスチック；スチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマー；ブタジエンゴム、ブタジエン-スチレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、エ

チレン-プロピレン系ゴム、ウレタンゴム、ケイ素ゴム、フッ素ゴム、アクリルゴム等の合成ゴム；天然ゴムなどを挙げることができる。

【0084】

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーを溶融・混合する方法としては、パンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行うことができる。

【0085】

オレフィン系熱可塑性エラストマーは、射出成形、押出成形、真空成形、ブロー成形の何れの成形方法でも成形することができ、所定形状の成形体を得られる。中でも射出成形は流動性、成形品外觀の観点から、押出成形は成形シートの成形性、シート外觀の観点から、また真空成形は深絞り成形性の観点からより好ましい。このようにして得られた成形体は、使用後に回収して再度成形用の原料とすることができ、リサイクル性に優れている。

【0086】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0087】

参考例1（アクリル系ゴム（A）の製造）

攪拌機、温度計、冷却器、滴下装置、窒素ガス導入管のついたフラスコにイオン交換水2,300g、ナトリウムドデシルサルフェート20gを仕込んだ後、窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に70℃まで昇温した。その後、重合開始剤としてカリウムパーサルフェート5gを添加した。

そこへ、70℃の温度条件を維持しながら、単量体混合物（メトキシエチルアクリレート320g、エチルアクリレート1,200g、アクリロニトリル80g、アリルメタクリレート8g）1,608gを3時間かけて滴下した後、さらに3時間重合を行うことにより乳化液を得た。この状態での動的光散乱（DLS）による平均粒径は90nmであった。

次に、この乳化液を同重量の1%塩化カルシウム水溶液に、1時間かけて滴下

することにより塩析を行った。そして水洗後、70℃で乾燥してアクリル系ゴム(A)を得た。各成分の使用量を表1に示す。

【0088】

参考例2 (アクリル系ゴム(B)の製造)

参考例1において、単量体混合物(メトキシエチルアクリレート320g、エチルアクリレート1,200g、アクリロニトリル80g、アリルメタクリレート8g)1,608gを、単量体混合物(メトキシエチルアクリレート320g、ブチルアクリレート1,200g、アクリロニトリル80g、アリルメタクリレート12g)1,612gに変更した以外は、参考例1に準じてアクリル系ゴム(B)を得た。各成分の使用量を表1に示す。

【0089】

参考例3 (アクリル系ゴム(C)の製造)

参考例1において、単量体混合物(メトキシエチルアクリレート320g、エチルアクリレート1,200g、アクリロニトリル80g、アリルメタクリレート8g)1,608gを、単量体混合物(メトキシエチルアクリレート480g、エチルアクリレート480g、ブチルアクリレート480g、アクリロニトリル160g、アリルメタクリレート8g)1,608gに変更した以外は、参考例1に準じてアクリル系ゴム(C)を得た。各成分の使用量を表1に示す。

【0090】

参考例4 (アクリル系ゴム(D)の製造)

参考例1において、単量体混合物(メトキシエチルアクリレート320g、エチルアクリレート1,200g、アクリロニトリル80g、アリルメタクリレート8g)1,608gを、単量体混合物(エチルアクリレート1520g、アクリロニトリル80g)1,600gに変更した以外は、参考例1に準じてアクリル系ゴム(D)を得た。各成分の使用量を表1に示す。

【0091】

【表 1】

表1

成分(g)	参考例			
	1	2	3	4
アクリルゴム	A	B	C	D
メキシエチルアクリレート	320	320	480	—
エチルアクリレート	1200	—	480	1520
ブチルアクリレート	—	1200	480	—
アクリロニトリル	80	80	160	80
アリルメタクリレート	8	12	8	—

【 0 0 9 2 】

参考例 5（グラフト化前駆体（a）の製造）

容積 5 リットルのステンレス製オートクレーブに、純水 2, 0 0 0 g を入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール 2.5 g を溶解させた。この中にポリプロピレン A 粒子（ブロック共重合体、粒径 3 mm、エチレン含有量；5.9 重量％）7 0 0 g を入れ、攪拌・分散した。そこへベンゾイルペルオキシド（日本油脂（株）製ラジカル重合開始剤、商品名：ナイパー B）1.2 g、tert-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート（ラジカル重合性有機過酸化物）6 g、ビニル系単量体混合物（スチレン 1 0 0 g、ブチルアクリレート 1 0 0 g およびヒドロキシプロピルメタクリレート 1 0 0 g）3 0 0 g からなる混合単量体を前記オートクレーブ中に投入・攪拌した。

次いでオートクレーブを 6 0 ～ 6 5 ℃ に昇温し、2 時間攪はんすることによりラジカル重合開始剤、ラジカル重合性有機過酸化物およびビニル系単量体をポリプロピレン粒子中に含浸させた。

次いで、温度を 8 0 ～ 8 5 ℃ に上げ、その温度で 6 時間維持して重合を完結させた後、水洗および乾燥してグラフト化前駆体（a）を得た。このグラフト化前駆体（a）中のビニル系共重合体をトルエンで抽出し、GPC により数平均重合度を測定したところ、8 5 0 であった。

このグラフト化前駆体（a）を走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、J E O L J S M T 3 0 0）により観察したところ、粒子径 0.3 ～ 0.5 μ m の真球状樹脂が均一に分散した多相構造体であった。各成分の使用量を表 2 に示す。

【 0 0 9 3 】

参考例 6 (グラフト化前駆体 (b) の製造)

参考例 5 において、ビニル系単量体混合物 (スチレン 1 0 0 g、ブチルアクリレート 1 0 0 g およびヒドロキシプロピルメタクリレート 1 0 0 g) 3 0 0 g を、ビニル系単量体混合物 (スチレン 1 0 0 g、ヒドロキシプロピルメタクリレート 1 0 0 g およびメトキシエチルアクリレート 1 0 0 g) 3 0 0 g に変更し、ベンゾイルペルオキシドの添加量を 1.2 g から 2.4 g に変更したこと以外は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (b) を得た。このときグラフト化前駆体 (b) 中のビニル系共重合体の数平均重合度は 6 0 0 であった。またこのグラフト化前駆体 (b) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.3 ~ 0.5 μm であった。各成分の使用量を表 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

参考例 7 (グラフト化前駆体 (c) の製造)

参考例 5 において、ポリプロピレン A 粒子 (ブロック共重合体、粒径 3 mm、エチレン含有量 ; 5.9 重量%) 7 0 0 g をポリプロピレン B 粒子 (ブロック共重合体、粒径 3 mm、エチレン含有量 ; 8 重量%) 7 0 0 g に変更し、tert-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの添加量を 6 g から 1 0 g に変更した以外は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (c) を得た。このときグラフト化前駆体 (c) 中のビニル系共重合体の数平均重合度は 9 0 0 であった。またこのグラフト化前駆体 (c) 中に分散している樹脂の平均粒子径は 0.3 ~ 0.5 μm であった。各成分の使用量を表 2 に示す。

【 0 0 9 5 】

参考例 8 (グラフト化前駆体 (d) の製造)

参考例 5 において、ビニル系単量体混合物 (スチレン 1 0 0 g、ブチルアクリレート 1 0 0 g およびヒドロキシプロピルメタクリレート 1 0 0 g) 3 0 0 g を、ビニル系単量体混合物 (スチレン 1 0 0 g、ブチルアクリレート 1 0 0 g、ヒドロキシプロピルメタクリレート 1 0 0 g およびアリルメタクリレート 3 g (架橋性官能基を有する単量体)) 3 0 3 g に変更し、tert-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネートの添加量を 6 g から 2 g に変更した以外

は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (d) を得た。このときグラフト化前駆体 (d) 中のビニル共重合体の数平均重合度は 9 0 0 であった。またこのグラフト化前駆体 (d) 中に分散している樹脂の平均粒子径は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であった。各成分の使用量を表 2 に示す。

【 0 0 9 6 】

参考例 9 (グラフト化前駆体 (e) の製造)

参考例 5 において、ポリプロピレン A 粒子 (ブロック共重合体、粒径 3 mm、エチレン含有量 ; 5.9 重量%) 7 0 0 g をポリプロピレン C 粒子 (ランダム共重合体、平均粒径 3 mm、エチレン含有量 ; 4 重量%) 7 0 0 g に変更した以外は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (e) を得た。このときグラフト化前駆体 (e) 中のビニル系共重合体の数平均重合度は 8 9 0 であった。またこのグラフト化前駆体 (e) 中に分散している樹脂の平均粒子径は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であった。各成分の使用量を表 2 に示す。

【 0 0 9 7 】

参考例 1 0 (グラフト化前駆体 (f) の製造)

参考例 5 において、ポリプロピレン A 粒子 (ブロック共重合体、粒径 3 mm、エチレン含有量 ; 5.9 重量%) をポリプロピレン D 粒子 (ブロック共重合体、粒径 3 mm、エチレン含有量 ; 1 0 重量%) に変更した以外は、参考例 5 に準じてグラフト化前駆体 (f) を得た。このときグラフト化前駆体 (f) 中のビニル系共重合体の数平均重合度は 8 8 0 であった。またこのグラフト化前駆体 (f) 中に分散している樹脂の平均粒子径は $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であった。各成分の使用量を表 2 に示す。

【 0 0 9 8 】

【表 2】

表2

成分(g)	参考例					
	5	6	7	8	9	10
グラフト化前駆体	a	b	c	d	e	f
ポリブテン A	700	700	—	700	—	—
ポリブテン B	—	—	700	—	—	—
ポリブテン C	—	—	—	—	700	—
ポリブテン D	—	—	—	—	—	700
スチレン	100	100	100	100	100	100
ブチルアクリレート	100	—	100	100	100	100
ヒドキシブチルメタクリレート	100	100	100	100	100	100
メキシチルアクリレート	—	100	—	—	—	—
アリルメタクリレート	—	—	—	3	—	—
ベンゾイルペルオキシド (ナイロ-B)	1.2	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2
ターブチルペルオキシメタクリロイルメチルカーボネート	6	6	10	2	6	6

【0099】

実施例 1

参考例 5 で得たグラフト化前駆体 (a) 600 g と、参考例 1 で得たアクリル系ゴム (A) 1, 800 g を、190℃に予熱した加圧型ニーダー（モリヤマ（株）製、容量 3 リットル）を用いて 10 分間混練した後、架橋剤として 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン（日本油脂（株）製、商品名：パーヘキサ 25 B、以下パーヘキサ 25 B と略記）15 g と、共架橋剤としてポリオキシエチレン変性ビスフェノール A ジメタクリレート（新中村化学（株）製、商品名：BPE-200、以下 BPE-200 と略記）30 g を加え、更に 5 分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーをシリンダー温度 180℃に設定された 2 軸 1 軸押出機に供給し、押出後造粒した。造粒した樹脂はプレス成形し（190℃、35 MPa/cm²）、シートから打ち抜きにより試験片（3 号ダンベル）を作成し、以下の試験法により物性を観察した。その結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 0 】

なお試験方法は以下の方法により行なった。

(1) 硬度試験

J I S K - 6 2 5 3 に準じ、タイプ A デュロメータ試験機で硬度 (S h A) を測定した。

(2) 引張試験

J I S K - 6 2 5 1 に準じ、3 号ダンベル試験片によって引張試験を行い、引張強度 (M P a) および破断点伸び (%) を測定した。

(3) 圧縮永久歪み試験

J I S K - 6 2 6 2 に準じ、1 2 0 ℃ で 2 2 時間後の圧縮永久歪み (%) を測定した。

(4) 耐油性試験

試験片 (3 号ダンベル) を試験用油 (I R M 9 0 3 o i l) に 1 2 0 ℃ で 7 2 時間浸漬した後、浸漬後の重量および浸漬前の重量を測定して式 (膨潤度 = [(浸漬後の重量 - 浸漬前の重量) / 浸漬前の重量] × 1 0 0) により膨潤度 (%) を測定した。

(5) 外観試験

射出成形品の表面のフローマーク、肌荒れ、シルバーストリークおよびブルーミングなどを目視で判定し、次の 3 段階で評価した。

◎ : 優れた外観を有する

○ : ◎ には劣るが成形品として問題なし

× : 成形品として問題あり

(6) メルトフローレート試験

J I S K - 7 2 1 0 に準じ、温度 1 9 0 ℃ 、荷重 1 0 . 0 k g の条件で M F R (g / 1 0 m i n) を測定した。

【 0 1 0 1 】

実施例 2

参考例 5 で得たグラフト化前駆体 (a) 5 0 0 g と、参考例 3 で得たアクリル系ゴム (C) 1 7 5 0 g と、架橋剤 (パーヘキサ 2 5 B) 2 0 g と、共架橋剤と

してトリアリルホスフェート 15 g を、180℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて15分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例1と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。

【0102】

実施例3

参考例6で得たグラフト化前駆体 (b) 500 g と、参考例2で得たアクリル系ゴム (B) 1, 750 g と、可塑剤としてジオクチルフタレート200 g を、190℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて10分間混練した後、架橋剤として α 、 α' -ビス (tert-ブチルパーオキシジイソプロピル) ベンゼン (日本油脂 (株) 製、商品名: パーブチルP、以下パーブチルPと略記) 7.5 g と、共架橋剤としてBPE-200 (25 g) を加え、更に5分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例1と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。

【0103】

実施例4

参考例6で得たグラフト化前駆体 (b) をラボプラストミル-軸押出機 ((株) 東洋精機製作所製) で180℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体 (b) を得た。グラフト共重合体 (b) 500 g と、参考例3で得たアクリル系ゴム (C) 1, 750 g と、架橋剤 (パーブチルP) 7.5 g と、共架橋剤としてトリアリルホスフェート 15 g と、可塑剤としてジオクチルアジペート 200 g を、190℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて15分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例1と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。

【0104】

実施例5

参考例7で得たグラフト化前駆体 (c) 500 g と、参考例2で得たアクリル系ゴム (B) 1, 750 g を、180℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて10

分間混練した後、架橋剤（パーブチル P）7.5 g と、共架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート 20 g と、ポリプロピレン E（ブロック共重合体、エチレン含有量 10 重量%）50 g 加え、更に 5 分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例 1 と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表 3 に示す。

【0105】

実施例 6

参考例 8 で得たグラフト化前駆体（d）500 g と、参考例 1 で得たアクリル系ゴム（A）1,750 g と、可塑剤としてジオクチルアジペート 200 g を、200℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて 10 分間混練した後、架橋剤（パーヘキサ 25 B）20 g と、共架橋剤として BPE-200（40 g）と、ポリプロピレン F（ホモポリプロピレン）250 g を加え、更に 5 分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例 1 と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表 3 に示す。

【0106】

実施例 7

参考例 9 で得たグラフト化前駆体（e）400 g と、参考例 3 で得たアクリル系ゴム（C）1,600 g と、架橋剤（パーヘキサ 25 B）15 g と、共架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート 10 g と、ポリプロピレン F（200 g）を加え、180℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて 15 分間混練した。そして可塑剤としてジオクチルアジペート 200 g と、フェノール系老化防止剤（商品名：イルガノックス 1010、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ（株）製、以下イルガノックス 1010 と略記）20 g を加え、更に 4 分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例 1 と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表 3 に示す。

【0107】

実施例 8

参考例 7 で得たグラフト化前駆体（c）をラボプラストミル一軸押出機で 18

0℃にて押し出し、グラフト化反応させることによりグラフト共重合体(c)を得た。グラフト共重合体(c) 500gと、参考例1で得たアクリル系ゴム(A) 1,750gと、可塑剤としてジオクチルフタレート 200gを、190℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて10分間混練した後、架橋剤(パーヘキサ25B) 20gと、共架橋剤としてトリアリルホスフェート 15gと、ポリプロピレンF 250gを加え、更に5分間混練した。そしてフェノール系老化防止剤(イルガノックス1010) 20gを加え、更に4分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例1と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。

【0108】

実施例9

参考例5で得たグラフト化前駆体(a) 500gと、参考例3で得たアクリル系ゴム(C) 1,750gを190℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて10分間混練した後、架橋剤(パーヘキサ25B) 20gと、共架橋剤としてBPE-200(40g)と、ポリプロピレンE(350g)を加え、更に5分間混練した。そして可塑剤としてジオクチルフタレート 250gと、老化防止剤としてイルガノックス1010(商品名 チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製) 20gを加え、更に4分間混練した。

得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例1と同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表3に示す。。

【0109】

実施例10

参考例5で得たグラフト化前駆体(a) 500gと、参考例3で得たアクリル系ゴム(C) 1,750gと、架橋剤(パーヘキサ25B) 20gと、共架橋剤としてBPE-200(80g)と、ポリプロピレンE(350g)を加え、180℃に予熱した加圧型ニーダーを用いて15分間混練した。そして可塑剤としてジオクチルフタレート 500gと、老化防止剤としてイルガノックス1010(商品名 チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製) 20gを加え、更に4分間混練した。得られたオレフィン系熱可塑性エラストマーを実施例1と

同様の条件で押出後造粒し、同様に試験を行った。その結果を表 3 に示す。

【0 1 1 0】

【表 3】

表 3

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
配 合 成 分 (g)	アクリルゴム A	1800	—	—	—	—	1750	—	1750	—	—
	アクリルゴム B	—	—	1750	—	1750	—	—	—	—	—
	アクリルゴム C	—	1750	—	1750	—	—	1600	—	1750	1750
	グラフト化前駆体a	600	500	—	—	—	—	—	—	500	500
	グラフト化前駆体b 又はグラフト共重合体b	—	—	500	500	—	—	—	—	—	—
	グラフト化前駆体c 又はグラフト共重合体c	—	—	—	—	500	—	—	500	—	—
	グラフト化前駆体d	—	—	—	—	—	500	—	—	—	—
	グラフト化前駆体e	—	—	—	—	—	—	400	—	—	—
	パーヘキサ25B	15	20	—	—	—	20	15	20	20	20
	パーブチル P	—	—	7.5	7.5	7.5	—	—	—	—	—
	BPE-200	30	—	25	—	—	40	—	—	40	80
	トリアリルホスフェート	—	15	—	15	—	—	—	15	—	—
	エチレングリコールジメタクリレート	—	—	—	—	20	—	10	—	—	—
	ジオクチルフタレート	—	—	200	—	—	—	—	200	250	500
	ジオクチルアジペート	—	—	—	200	—	200	200	—	—	—
	ポリプロピレンE	—	—	—	—	50	—	—	—	350	350
	ポリプロピレンF	—	—	—	—	—	250	200	250	—	—
	イルガノックス 1010	—	—	—	—	—	—	20	20	20	20
物 性	硬度(SbA)	80	78	72	70	78	75	74	73	75	73
	引張強度(MPa)	6.2	6.5	5.6	5.0	6.0	5.8	5.9	5.2	5.9	5.3
	破断点伸び(%)	300	310	270	240	300	280	330	250	290	310
	圧縮永久歪み(%)	45	41	49	50	47	50	50	51	46	44
	耐油性(重量変化率(%))	12	12	8	12	10	7	10	10	4	4
	外観	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	MFR(g/10min)	35	40	70	60	65	80	80	85	90	100

【0 1 1 1】

比較例 1

実施例 1 において、架橋剤と共架橋剤を使用しない以外は、すべて実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 4 に示す。

【0 1 1 2】

比較例 2

実施例 2 で、共架橋剤を使用しない以外は、すべて実施例 2 と同様の試験を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 3 】

比較例 3

実施例 1 で、グラフト化前駆体 (a) 6 0 0 g の代わりに、参考例 1 0 で得たグラフト化前駆体 (f) 6 0 0 g を使用した以外は、すべて実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 4 】

比較例 4

実施例 2 で、アクリル系ゴム (C) 1, 7 5 0 g の代わりに、参考例 4 で得たアクリル系ゴム (D) 1, 7 5 0 g を使用した以外は、すべて実施例 2 と同様の試験を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 5 】

比較例 5

実施例 1 で、パーヘキサ 2 5 B の添加量を 1 5 g から 2 5 0 g に、ポリオキシエチレン変性ビスフェノール A ジメタクリレート量の添加量を 3 0 g から 3 0 0 g に変更した以外は、すべて実施例 1 と同様の試験を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 6 】

【表 4】

表4

		比較例				
		1	2	3	4	5
配 合 成 分 (g)	アクリルゴム A	1800	—	1800	—	1800
	アクリルゴム C	—	1750	—	—	—
	アクリルゴム D	—	—	—	1750	—
	グラフト化前駆体 a	600	500	—	500	600
	グラフト化前駆体 f	—	—	600	—	—
	パーヘキサ25B	—	20	15	20	250
	BPE-200	—	—	30	—	300
	トリアリルホスフェート	—	—	—	15	—
物 性	硬度(ShA)	85	88	79	81	92
	引張強度(MPa)	4.7	5.5	5.8	7.0	8.0
	破断点伸び(%)	200	250	280	250	150
	圧縮永久歪み(%)	56	54	45	56	65
	耐油性(重量変化率(%))	25	23	19	32	11
	外観	○	○	○	○	×
	MFR(g/10min)	70	55	30	50	10

【0117】

表3～4から本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマー（実施例1～10）は、機械的物性、圧縮永久歪み、成形性、外観において優れた性能を有し、耐油性エチレン-プロピレン共重合体を用いることにより耐油性が向上し、そして架橋剤や共架橋剤を添加することにより、機械的物性、圧縮永久歪み性、耐油性が大幅に向上することが明らかとなった。

それに対して、実施例との対比より、エチレンの含有量が8重量%以上のエチレン-プロピレンブロック共重合体を用いると耐油性が低下し（比較例3）、メトキシエチルアクリレートの含有量が10重量%未満のアクリル系ゴムを用いたオレフィン系熱可塑性エラストマーは、圧縮永久歪み性、耐油性が低下することが確認できた（比較例4）。

また架橋剤や共架橋剤を使用していないオレフィン系熱可塑性エラストマーにおいては、良好な機械的物性、圧縮永久歪み性、耐油性が得られないが（比較例1、2）、所定量以上の架橋剤と共架橋剤を加えると、圧縮永久歪み性、成形性、外観が大幅に低下することが確認できた（比較例5）。

【 0 1 1 8 】

【発明の効果】

本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体は、耐油性、圧縮永久歪み、成形加工性およびリサイクル性に優れている。

それゆえ、本発明のオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびこれを成形した成形体は自動車部品、電気・電子部品、工業部品などの広い分野で有効に使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐油性、機械的強度、圧縮永久歪み、硬度、成形性および外観において優れたオレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体を提供する。

【解決手段】 耐油性エチレン-プロピレン共重合体セグメントとビニル系共重合体セグメントとからなり、かつ前記二つのセグメントのうち一方が他方に 0.01～1 μ m の微細な粒子として分散相を形成しているグラフト共重合体と、メトキシエチルアクリレート 10～90 重量%とアクリル酸アルキルエステル 5～85 重量%と 5～15 重量%のアクリロニトリル 5～15 重量%とを含みこれらを主成分とする単量体混合物から形成されるアクリル系ゴムと、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量 100 重量部に対し 0.01～10 重量部の架橋剤と、グラフト共重合体とアクリル系ゴムとの合計量 100 重量部に対し 0.01～10 重量部%の共架橋剤を溶融混練して得られるオレフィン系熱可塑性エラストマー。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-087947
受付番号	50200431972
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004341]

1. 変更年月日	1994年11月 9日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
氏 名	日本油脂株式会社